



TITLE:

放射光が拓く構造物性：共鳴効果の利用を中心に(第47回物性若手夏の学校(2002年度),講義ノート)

AUTHOR(S):

水木, 純一郎

CITATION:

水木, 純一郎. 放射光が拓く構造物性：共鳴効果の利用を中心に(第47回物性若手夏の学校(2002年度),講義ノート). 物性研究 2002, 79(3): 481-490

ISSUE DATE:

2002-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/97384>

RIGHT:

放射光が拓く構造物性

— 共鳴効果の利用を中心に —

日本原子力研究所
関西研究所放射光科学研究センター

水木 純一郎

1. プロローグ

放射光は実にありがたい希望の光、夢の光である。ほとんどの大学の実験室には、X線発生装置が備え付けられており、それを使って構造解析を中心に研究が進められている。この発生装置から取り出されるX線強度と比較して広いエネルギー範囲にわたって6~7桁、あるいはそれ以上のX線強度が得られるのが放射光源である。一般にある物理量が3桁変化すれば革命が起こったといわれるが、この定義からすれば科学の分野に2~3回の革命が一度に訪れたようなもので、放射光の魅力・威力を想像することができよう。特に日本では世界最大の第三世代放射光源であるSPring-8 (Super Photon Ring with 8Gev)が稼動しており、多くの研究者・技術者が革命を楽しんでいる。放射光のありがたさは、(1) 高強度、だけでなく、(2) 連続したエネルギー、(3) 100%偏光していることが挙げられ、これらを利用してこれまで不可能であった実験が可能となってきた。

さて、今更言うまでもないが、物性研究にとって対象とする物質の原子構造情報を得ることは最も重要な仕事の一つである。物質が持つ物性・機能と構造との関係を明らかにすることにより、物性・機能の制御、新機能物質創製へと夢は広がっていく。原子の並びである構造情報は、X線だけでなく、中性子線・電子線でも得られることが出来、物質との相互作用の種類がそれぞれ異なるので得られる情報は厳密には異なっている。このため、得たい情報によってプローブを選ぶことが必要となるが、散乱過程の単純さや上に述べた3つの特長から、これまで中性子線や電子線のプローブでしか得られないと考えられていた領域を放射光X線が攻めてきているのが現実である。

本サブゼミで紹介するのは、上記3つの全ての特長を利用したもので放射光X線を利用することによって初めて可能となった研究であるが、特に(2)の特長に注目する。X線エネルギーを自由に選ぶことにより特定元素に注目した共鳴効果を利用した実験を可能とし、これによるいくつかの最近の研究例を紹介することによってその魅力を感じていただければと思っている。対象物質としては近年、高温超伝導体や超巨大磁気抵抗効果物質に代表される強相関電子系物質として多くの物性研究者を虜にしている遷移金属酸化物をとりあげる。

2. 放射光 X 線

まず簡単に放射光の発生原理を述べておこう。電子が光の速さに近い速度で円弧軌道（電子蓄積リング）を走ると、その接線方向に非常に指向性のよい光を放射する。これが放射光で、得られるエネルギーは電子のエネルギー、電子軌道を曲げる電磁石の磁場の強さに依存するが、赤外から X 線・ γ 線にまでの連続スペクトルである。最新の放射光源は第三世代と呼ばれ、電子軌道の断面積が小さく（高輝度）、さらに電子軌道の直線部分に永久磁石を規則正しく並べ、この磁場の中を電子ビームを通過させることにより、より高輝度の放射光やエネルギーの高い放射光を発生させることの出来る挿入光源⁽¹⁾（アンジュレータやウイグラーと呼ばれる）が設置されている。兵庫県西播磨に建設された SPring-8 は、まさに世界最大の第三世代放射光源を持つ施設である。図 1 に放射光リングの概念図、図 2、3 にそれぞれ偏向電磁石、アンジュレータからの放射光発生概念を示す。

放射光の特長は、上に述べた 3 つのほかにパルス性を持っていることが上げられるが、この特長を利用した実験はまだ多くはない。

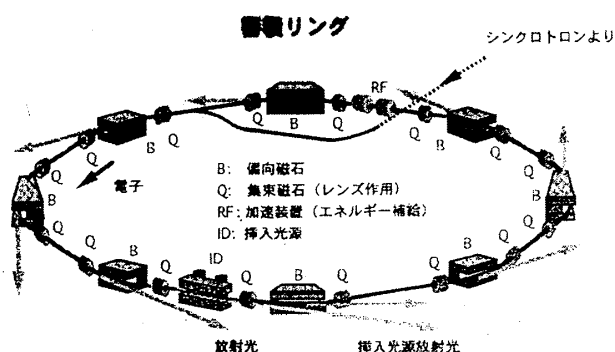


図1 放射光リングの概念図

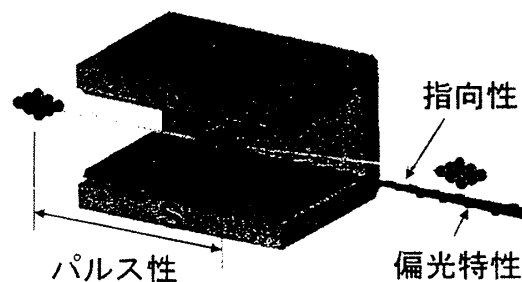


図2 偏向電磁石からの光

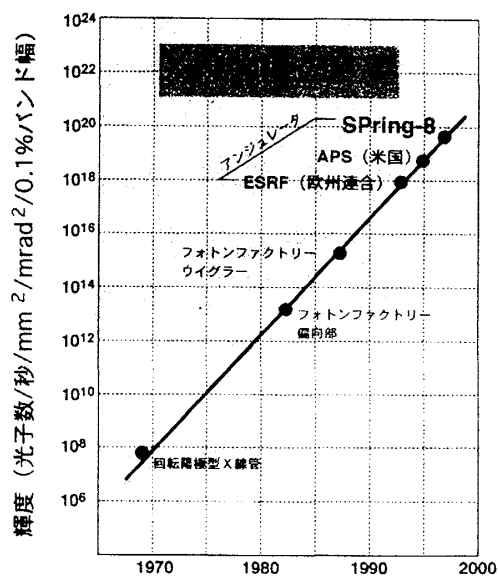


図4 X線強度の変遷

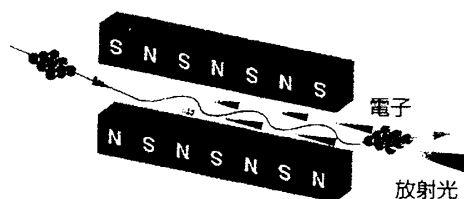


図3 アンジュレータからの光

放射光の強度が強い、と言ったがそれを実際にグラフで示したのが図 4 である。これは大学や研究所の実験室にある X 線源 (回転陽極型 X 線管)、つくばの物質構造科学研究所にある 2.5GeV の放射光施設(PF)、それに世界の第三世代大型放射光施設である ESRF (欧州連合)、APS (アメリカ) と比較したもので、それらが稼動し始めた年代を横軸に表している。これからも日本の SPring-8 が世界一であることが分かる。

3. 共鳴効果 (X 線異常分散効果) の原理

今回は放射光が連続したエネルギーを持つ X 線源であることを利用した X 線異常分散の研究⁽²⁾について示すのが中心であるので、まず X 線異常分散効果の原理を述べておこう。ご存知のように X 線と物質との相互作用は、電磁相互作用であり、その大きさは原子散乱因子 f で表現される。この原子散乱因子は、磁気散乱項を考慮しなければ散乱ベクトル Q と入射 X 線エネルギー E の関数であり、一般に

$$f(\vec{Q}, E) = f_0(\vec{Q}) + f_1(E) + if_2(E) \quad (1)$$

と表される。ここで右辺第 1 項の f_0 はいわゆる Thomson 散乱断面積と言われるもので、 $Q=0$ で原子が持っている電子数に等しくなる量として定義されている。右辺第 1, 2 項が異常分散項でお互いに Kramers-Kronig の関係で結ばれている。これらは入射 X 線のエネルギーを原子の内殻電子を連続準位に励起することの出来る値に選ぶことによって顔を出してくるものであり、このエネルギーは原子の種類によって異なる。原子が単独で孤立している場合の f_1 , f_2 は図 5(a), (b) に示すようなエネルギー依存性を示し、 f_2 は原子吸収係数に比例する量である。

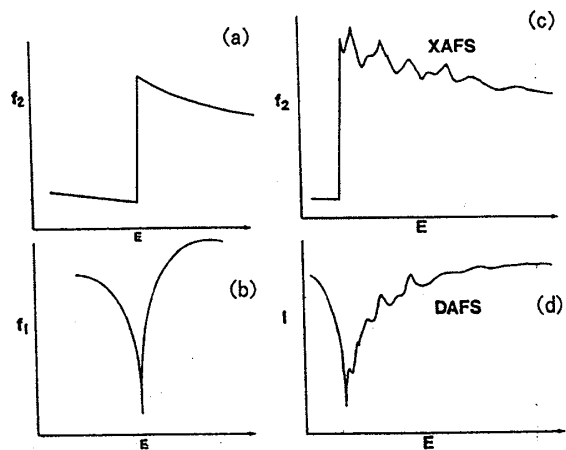


図 5

3. 1 XAFS と DAFS

局所構造解析手法である XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) は、 f_2 を直接観測している。XAFS が構造決定の一手法として使われるようになってから既に 20 年以上経っている。⁽³⁾ しかし、XAFS の兄弟分とも云える DAFS は歴史が浅く、⁽⁴⁾ 使い方によっては大変威力があるにもかかわらず、まだあまり知られていない。ここでは XAFS と DAFS を比較しながら簡単にその原理に触れておこう。

X 線吸収係数 μ は、双極子近似のもとで Fermi の黄金則と呼ばれる

$$\mu \propto \left| \langle \Psi_f | \varepsilon \cdot r | \Psi_i \rangle \right|^2 \cdot \delta(E_i - E_f + E) \quad (2)$$

で与えられることが知られている。ここで ε は X 線の偏光を示す単位ベクトル、 r は原子

核を中心にしたときの内殻電子の位置ベクトル、 Ψ_i, Ψ_f はそれぞれ、始状態、及び終状態の波動関数である。例えば K 殻からの励起の場合、 Ψ_i は 1S 状態である。X 線によって内殻からたたき出された光電子は、吸収原子から外へ伝搬していく球面波 (ϕ_{out}) として表現される。この波は周囲に他の原子が存在する場合にはそれらにより後方散乱を受け (ϕ_{in})、この結果、終状態 Ψ_f は、 ϕ_{out} と ϕ_{in} の和で表現される。これを考慮して実際に (2) 式を計算すると ϕ_{out} と ϕ_{in} の干渉項が現れ、吸収係数に振動が現れてくる (図 5(c))。これが XAFS 振動であり、元々の振動の原因を考えると、これを解析することにより吸収原子の周りにどのような原子が、どのくらいの距離に、幾つ存在するか、という局所構造の情報が得られることが直感的に理解できるであろう。また、 μ は原子散乱因子の虚数項である f_2 と

$$f_2(E) = \frac{E}{4\pi CN} \cdot \mu(E) \quad (3)$$

の関係にあり、したがって XAFS は直接 f_2 に比例する項を測定していることになる。

一方、DAFS は、Diffraction Anomalous Fine Structure の略で、1992 年にワシントン大学のグループによって初めて提案された局所構造解析手法である。⁽⁴⁾ この方法は、回折法と XAFS 法をドッキング (marriage of diffraction and XAFS) させた構造解析手法で、それぞれ単独の方法では得られなかった新しい構造情報を得ることができる魅力的な方法である。回折強度 I は、(1) 式で示した原子散乱因子 f の自乗に比例しており、一般には

$$I \propto \left| \sum_j \left(f_0(\vec{Q}) + f_1(E) + if_2(E) \right)_j \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j) \right|^2 \quad (4)$$

と表される。 Σ は単位胞内の原子についてとられる。この回折強度 I を特定元素の吸収端近傍で入射 X 線のエネルギーを変えながら測定すれば、 f_1, f_2 の振動を反映して I も振動することが容易に想像できる。この概念を図 5(d) に示す。振動の原因が XAFS と同じであることを考えると、 I の振動を解析することによって回折ピークを与える長距離秩序に関与している特定元素の周りの局所構造を議論できることが期待される。XAFS との大きな違いは、回折ピークに注目しているということで site を選んでいることが理解でき (site selectivity)、また回折ピークが特定の空間位置、例えば表面や界面からのものであれば、吸収原子の存在する空間を選んでいること (spatial selectivity) が容易に理解できる。図 6 の概念は、試料の中に 2 種類の結晶構造が混在している場合や、人工格子のような多層膜物質でどちらかの結晶の局所構造を調べたい時 (Spatial selective)、あるいは一つの結晶の単位胞に同一原子が複数 site を占めている場合の一つを選んでその局所構造を調べたい時 (Site selective) を示している。

詳細な解析方法は、文献 3 を参照していただきたいが、一言で言えば図 5(d) で示したような回折強度の振動から K-K 変

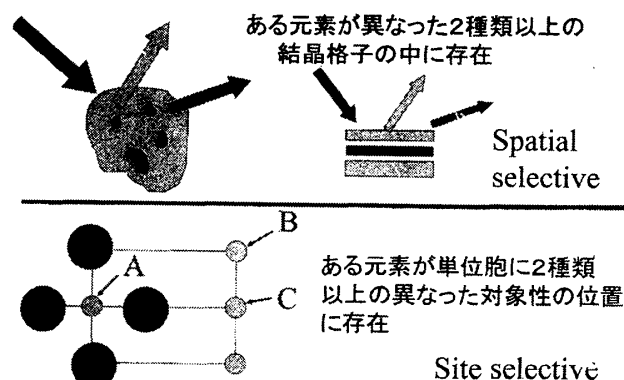


図 6 DAFS の適用例の概念

換を利用して XAFS 振動を導き出すことでよく、あとは良く知られた XAFS の解析方法が利用できる。それではいよいよ実際の研究例を紹介しよう。

4. 共鳴効果（異常分散効果）の応用

4. 1 ペロブスカイト酸化物の触媒機能と構造⁽⁵⁾

文明の発達した現代社会において、もう車なしでは生活できないであろう。しかし、その一方で地球温暖化問題、これを含む環境問題が世界的な問題となっており、車がこれら問題の根源の一つとして利用形態が問われている。研究者、技術者は、この問題解決のために燃料電池の開発や排ガス触媒の開発に多くの時間、研究費を投入し人類の社会福祉向上に役立ちたいと日夜努力している。これから放射光 X 線による構造研究が、実際のガソリンエンジン車排ガス触媒の開発に役立った例を紹介しよう。

自動車排ガス触媒に求められる機能は、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)の酸化、窒素酸化物(NO_x)の還元作用能力であり、これらを同時に浄化することが要求されている。Pd 金属がこれら触媒機能が高いことは良く知られており、従来は Pd の表面積を稼ぐために Pd 微粒子を例えば Al_2O_3 に担持させている。しかし、触媒がさらされる環境は、高温であり酸化と還元雰囲気が振動している状況である。このような環境では、やがて Pd は酸化や結晶粒成長し、触媒機能が低下してしまう。ここで紹介するのは、触媒機能が低下しない半永久的に使える触媒である（インテリジェント触媒と呼ぼう）⁽⁶⁾。触媒機能の概念を図 7 に示す。この触媒は、ペロブスカイト酸化物の $\text{LaFe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{O}_3$ と

Pd 0.1%を複合化したものである。なぜこれがインテリジェンス性をもつのか結晶構造を詳細に調べることで明らかとなった。まず、Pd がどのような状態になっているのかを、X 線

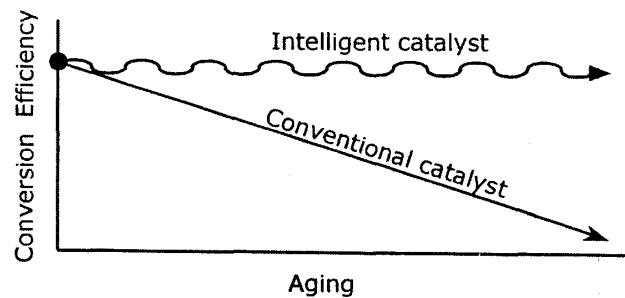


図 7 時間とともに変化する触媒機能

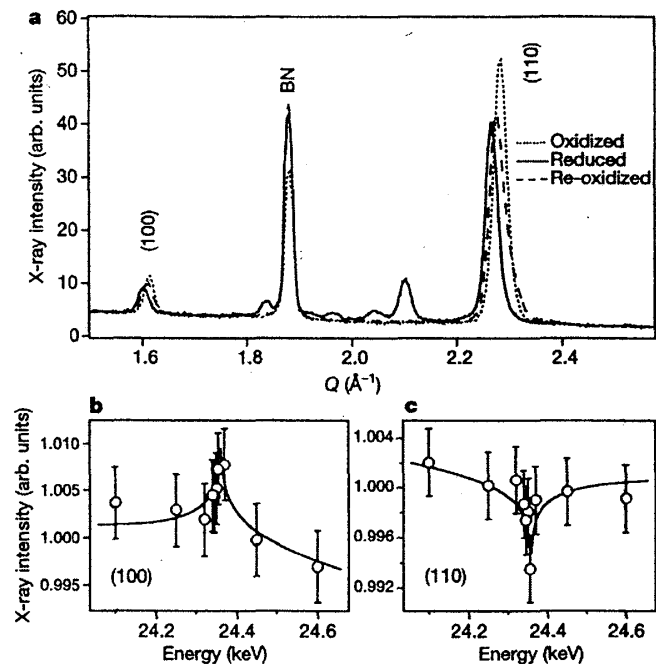


図 8 X 線回折データ(a)と異常分散データ(b, c)

異常分散を利用した回折実験と XAFS 実験で調べた。ペロブスカイト構造における結晶構造因子 F は、(100) 面、(110) 面でそれぞれ、

$$F(100) \propto |f_A - f_B - f_O|$$

$$F(110) \propto |f_A + f_B - f_O|$$

と表される。 f_A , f_B , f_O はそれぞれ、A-site, B-site, 酸素-site を占めている原子の原子散乱因子である。これで分かるのは、もし Pd が B-site に入っておれば、(100), (110) 回折強度が Pd の K-吸収端近傍でそれぞれ上に凸、下に凸となり A-site であれば両方とも下に凸、もし担持されているだけでペロブスカイト構造の格子位置に居なければ変化しないことになる。実験は、図 8 に見るように、試料を酸化雰囲気にしたもの、それを還元雰囲気にしたもの、さらに再酸化させたものの 3 種類を準備し、X 線回折(図 8-a)、酸化試料の(100) (図 8-b), (110) (図 8-c) 回折強度の異常分散実験を行った。図から分かることは、酸化条件下での結晶の Pd は、B-site に入っており、それを還元条件下にしたものは、格子定数が伸び、僅かに結晶が分解しているが、それを再酸化したものは、完全に元の結晶に戻っていることである。これを XAFS で Pd の局所構造を詳細に観てみよう。

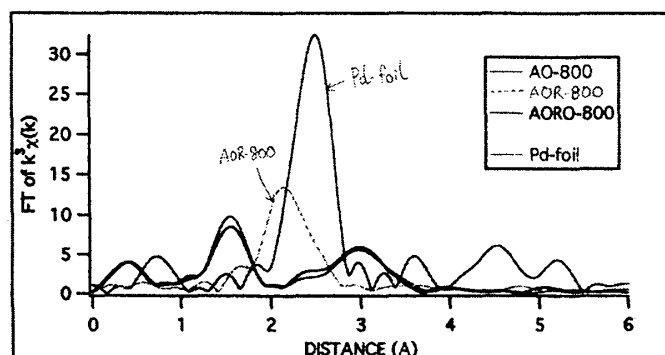
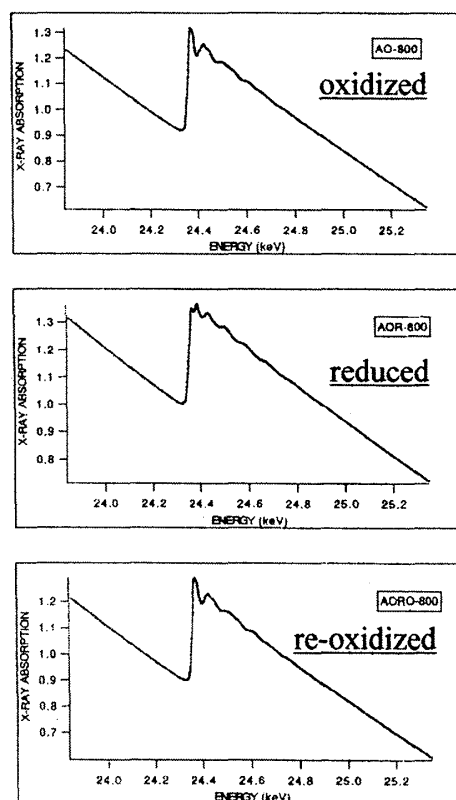


図 9(左): XAFS データ、図 10(右): 動径構造関数。酸化 (AO-800) と再酸化 (AORO-800) 試料は完全に重なっているが、還元試料は全く異なった動径構造関数を示している。

図 9 に 3 つの試料の XAFS 測定データ、図 10 にそれらの振動をフーリエ変換した結果を示す。詳細は講義で述べるが、酸化と再酸化試料はほとんど重なり、還元試料はそれらと異なる。結論は、酸化、再酸化試料における Pd は、ペロブスカイトの B-site に存在し、還

元試料におけるPdは、ペロブスカイトの外に出て金属状態であることが解った。すなわち、Pdは環境に応じてペロブスカイト結晶のB-siteとその外を出たり入ったりすることでPdの結晶粒成長を抑え、触媒機能を半永久的に持続しているのである。インテリジェントと呼ぶ理由がここにある。

4. 2 スピン梯子系物質の DAFS ⁽⁷⁾

酸化物高温超伝導体が発見されて 15 年あまりが経過し、莫大な数の論文が発表されてはいるが、その発現機構に関しては未だになぞである。特徴を一言で述べると、“2 次元 CuO_2 面にキャリアをドーピングすると、反強磁性長距離秩序が消失し超伝導が出現する” というものである。スピン梯子系物質 ($\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$) は、スピン 1/2 のハイゼンベルグ型反強磁性 1 次元鎖が複数本梯子のようにつながった構造をもっており (図 11)、酸化物高温超伝導体の 2 次元 CuO_2 面に代わるものとして、あるいはそのファミリーとして研究されている。特に注目されるのは、 $X=11.5, 13.6$ において圧力誘起超伝導が出現することであり ⁽⁸⁾、高温超伝導の発現機構と関連して興味を持たれている。この構造は、 Cu_2O_3 , Sr/Ca , CuO_2 の各層が b-軸方向に順次積層で、2 本足梯子 [(Sr/Ca) $_2\text{Cu}_2\text{O}_3$] と 1 次元鎖 [CuO_2] の 2 つの部分格子に分けて考えることが出来る。梯子層と鎖層はともに c-軸方向にのびており、梯子層単位の 7 倍と鎖層単位の 10 倍がほぼ重なるようになっている。すなわ

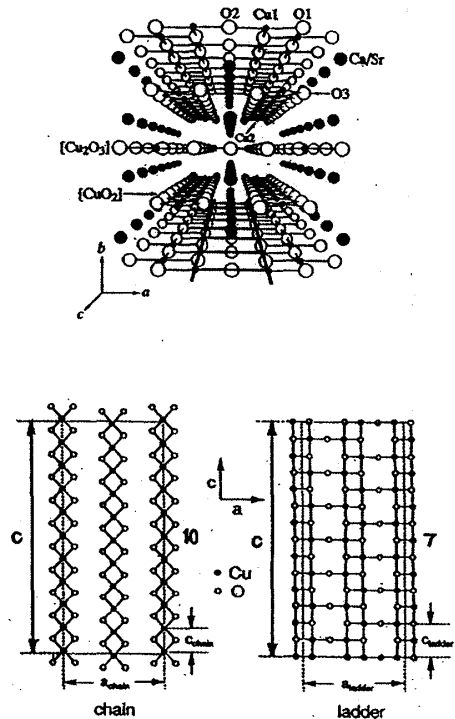


図 11

ち、($HK 10xL$) 回折点は鎖層から、($HK 7xL$) 回折点は梯子層からと完全に分離している。このような状況で、Ca 濃度を増やしていくと鎖層、梯子層それぞれの Cu-O の局所構造にどのような変化が起こり、やがて高圧下ではあるがなぜ超伝導が出現するのであろうか？これを観るには DAFS が最適である。試料としては、基板に $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ を使って 100nm 厚で、 $X=7, 10, 14$ の 3 種類を準備しそれぞれの層の Cu の局所構造を解析した。

図 12 には、 $X=14$ における (3 9 7)

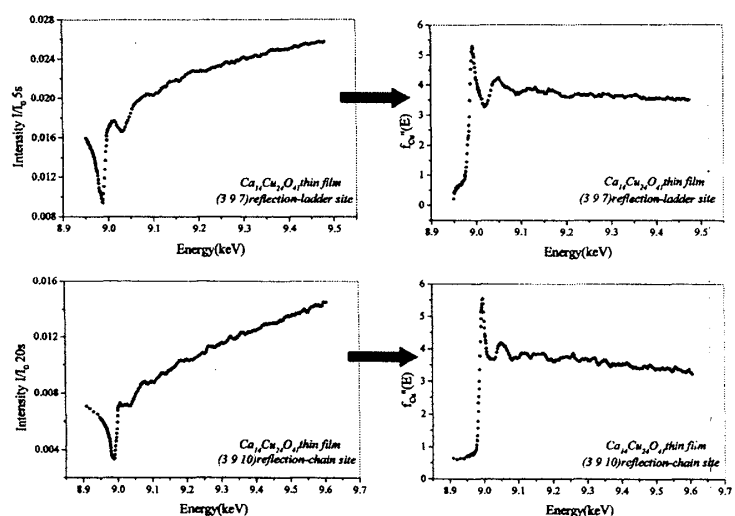


図 12

反射（梯子層）、および(3 9 10)反射（鎖層）における DAFS データを示す。左が回折強度のエネルギー依存、右がそれを使って導き出した異常分散項の虚数部分(XAFS)である。明らかに梯子層と鎖層の XAFS 振動は異なっており、これだけでもそれぞれを分離した構造情報が得られているのが理解できる。これをそれぞれの試料について測定、解析した結果、梯子層の Cu から見た鎖層の酸素の距離が、Ca 濃度とともに短くなっていることが明らかとなった（図 13）。これだけでなく、吸収端近傍(NEXAFS)において梯子層の Cu 原子の吸収端が Ca 濃度とともに高エネルギー側にシフトしていることも明らかとなり（図 14）、これらが超伝導転移に深く関係しているものと思われる。

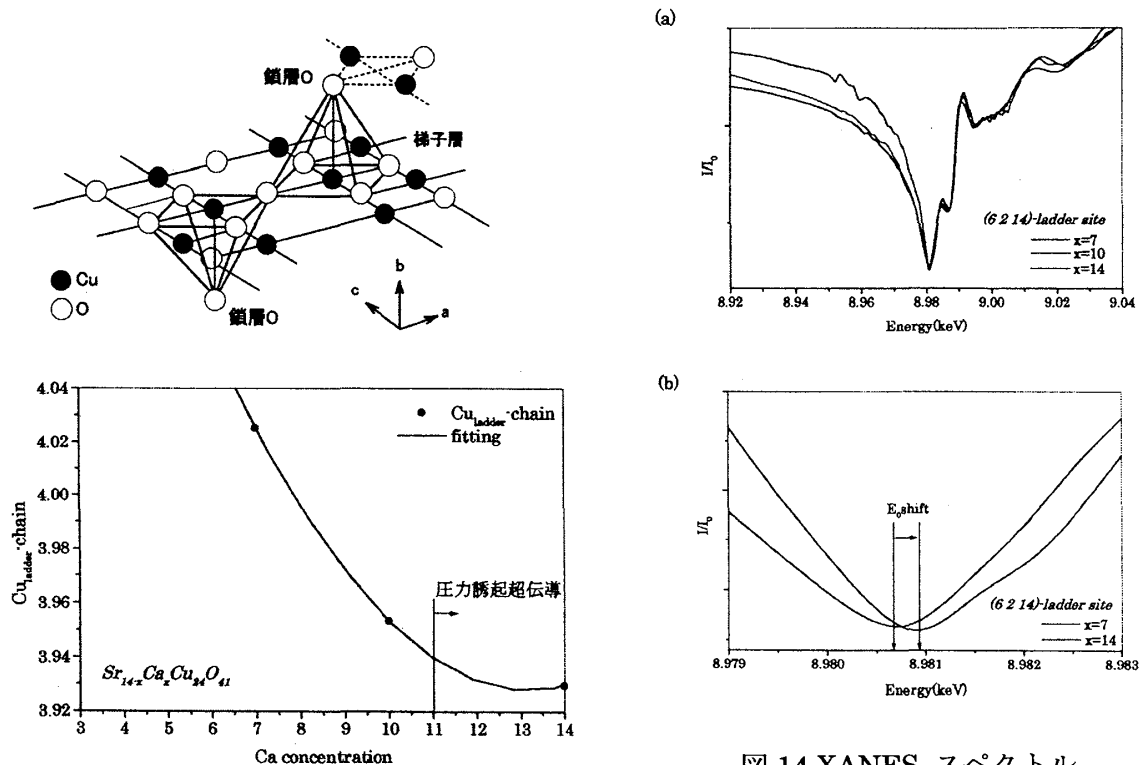


図 14 XANES スペクトル

図 13 b-軸方向 Cu-O 距離の Ca 濃度依存

4. 3 CaFeO₃における電荷分離

CaFeO₃は、ペロブスカイト構造中の B-site に Fe⁴⁺を持ち、T_c~290K 付近で Fe³⁺と Fe⁵⁺に電荷分離する相転移があるといわれている⁽⁹⁾。この転移に伴って、電気的特性は、金属/絶縁体転移を生じる。メスバウアー実験や中性子散乱実験から電荷分離の描象が正しいものと考えられていた。しかし、その後の光電子分光実験では、Fe の電荷には転移前後で変化はなく、低温相は Fe 周りの酸素にホールが局在した状態であるという描象を提案している⁽¹⁰⁾。このような異なる描象に対して、果たしてどちらがより真実に近いかを確かめるのに X 線異常分散効果を利用した実験が有効であることを示そう。T_c以下の温度では、構造相転移に伴って X 線回折で観測される逆格子点においてサテライトが生じる。この場合、これまで禁制反射であった(1/2 1/2 1/2)点において回折強度が現れる。この点における構造因子は、 $|f_{\text{Fe}(1)} - f_{\text{Fe}(2)} + C|^2$ と書くことができる。ここで、 $f_{\text{Fe}(1)}$, $f_{\text{Fe}(2)}$, C はそれぞれ、こ

れまでは等価であったが、転移後何らかの意味で異なったサイトを占める Fe(1), Fe(2) の原子散乱因子、および酸素からの結晶構造因子への寄与分である。この逆格子点の回折強度の Fe 吸収端近傍でのエネルギー依存性は、

$$I \propto |f_1(E + \Delta E_1) - f_1(E + \Delta E_2) + i\{f_2(E + \Delta E_1) - f_2(E + \Delta E_2 + C)\}|^2$$

と表される。ここで、 f_1 , f_2 は、 Fe^{+3} における異常分散項の実数項、虚数項、 ΔE_1 , ΔE_2 はそれぞれ Fe(1), Fe(2) における吸収端エネルギーの Fe^{+3} のそれからのずれを表している。このように実験データ、 $I(1/2\ 1/2\ 1/2)$ を ΔE_1 , ΔE_2 , C をパラメータとして FITTING を行い、図 15 に示す結果を得た。これは、 $\Delta E_1 + \Delta E_2 = 3.9\text{eV}$ でかなり良く実験データを再現しており、これは Fe(1) と Fe(2) で $1s$ から $4p$ への遷移エネルギーが 2 つの Fe-site で相対的に 3.9eV 異なっていることを意味している。第一原理を使った band 計算も行っており、実験結果との一致は非常

によい。この band 計算から Fe の電子状態の詳細を観ることが出来、これでは Fe の $3d$ 電子の数は、Fe(1) と Fe(2) でほとんど同じであることが結論付けられる。すなわち、電荷分離は起こっていないことになる。このパラドックスを講義では詳細に議論する。

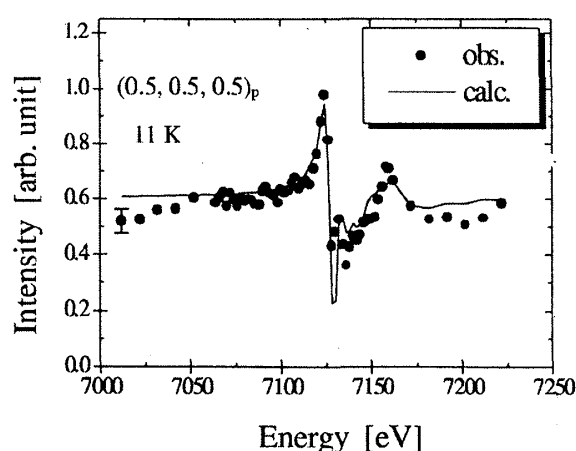
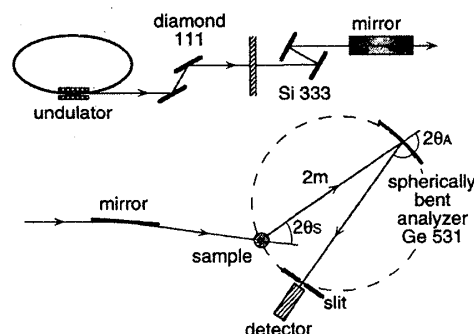


図 15

5 共鳴 X 線非弾性散乱

第三世代放射光源が利用できるようになったことで、これまでほとんど観測が不可能であった meV 分解能での X 線非弾性散乱が可能となった。これまでエネルギー-運動量空間での dynamical correlation function を観測できるのは、中性子非弾性散乱の独壇場であったが、X 線でも測定できるようになった。固体物理における物性・機能は、電子間に働く相関力によって決定されており、この相互作用を解明できれば物性理解の本質に迫ることが出来る。X 線は、直接電子と相互作用を持っており、このため X 線非弾性散乱には、物性物理学者がのどから手の出るほどほしい情報が含まれている。図 16 は SPring-8BL-11XU に設

構成 (BL11XU; $E_i = 6.54\text{keV}$, Mn K-edge用)



2θs	-10 ~ 120°
ωs	±180°
χ	±5°
φ	±180°
2θA	130 ~ 180°

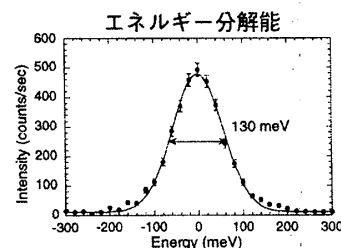


図 16

置されている共鳴 X 線非弾性散乱装置⁽⁹⁾で、強相関電子系物質の電子励起の研究が開始された。講義では、これに関して最新のデータを紹介しながら X 線非弾性散乱の魅力・威力・今後の発展を考えてみたい。

参考文献

- (1) 北村英男、放射光 9 (1996) 403
- (2) 共鳴 X 線散乱を特集した本を紹介する。数々の実験、理論の解説が収められている。”
Resonant Anomalous X-Ray Scattering – Theory and Applications”, Ed. by G. Materlik, C. J. Sparks, and K. Fischer, North-Holland.
- (3) 教科書として宇田川康夫編 “X 線吸収微細構造”、学会出版センター(1993), 石井忠男 “EXAFS の基礎”、裳華房(1994)
- (4) H. Stragier, J. O. Cross, J. J. Rehr, L. Sorensen, C. E. Bouldin and J. C. Woicik, Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 3064; . 日本語の解説として、水木純一郎、放射光、6 (1993) 309. 水木純一郎、日本結晶学会誌、39 (1997) 31.
- (5) Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto and N. Hamada, submitted to Nature.
- (6) H. Tanaka, M. Uenishi, I. Tan, M. Kimura, J. Mizuki and Y. Nishihata, SAE TECHNICAL PAPER SERIES 2001-01-1301
- (7) 東 勇介、関西学院大学理学部修士論文(2002 年)
- (8) M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Mori and K. Kinoshita, J. Phys. Soc. Jpn. 65 (1996) 2764
- (9) M. Takano, N. Nakanishi, Y. Takeda, S. Nasa and T. Takeda, Mater. Res. Bull. 12 (1977) 923
- (10) A. E. Bocquet, A. Fujimori, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, S. Suga, N. Kimizuka, Y. Takeda and M. Takano, Phys. Rev. B45 (1992) 1561
- (11) T. Inami, T. Fukuda, J. Mizuki, Y. Murakami, K. Hirota and Y. Endoh, Nucl. Instr. and Meth. A467-478 (2001) 1081